

Beiträge
zur
Kenntniss der Azoverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doctorwürde
vorgelegt der
Hohen Philosophischen Facultät
der
UNIVERSITÄT BASEL
von
Julius Diesterweg
aus Wiesbaden

Wiesbaden
Hofdruckerei Gebrüder Petmecky
1888.

Beiträge
zur
Kenntniss der Azoverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doctorwürde
vorgelegt der
hohen philosophischen Facultät
der
Universität Basel
von
Julius Diesterweg
aus Wiesbaden

Wiesbaden
Hofdruckerei Gebrüder Petmecky
1889.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft Jahrgang XXI Heft 11 veröffentlicht.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn **Professor Piccard** für sein reges Interesse an der Arbeit, und Herrn **Professor Nietzki** für den bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets in liebenswürdigster Weise ertheilt hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das von Mitscherlich¹⁾ im Jahre 1834 durch Destillation von Nitrobenzol mit alcoholischem Kali erhaltene Azobenzol war die erste Azoverbindung, welche dargestellt wurde. Mehrere Jahre lang war dann dieser erste Repraesentant in der Klasse der Azokörper zugleich der einzige. Erst im Jahre 1845, also über ein Decennium später, fand Zinin²⁾, dass bei Reduction des Nitrobenzols mit Kali zu Azobenzol ein Zwischenproduct sich bildete, welches er mit dem Namen Azoxybenzid belegte, und dass erst bei Destillation dieses Körpers das Azobenzol entsteht. Gerhard und Laurent³⁾ untersuchten diese Verbindung genauer. Zinin⁴⁾ erhielt bald nach seiner Entdeckung des Azoxybenzols, bei Reduction des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff, das Hydrazobenzol, das von A. W. Hofmann⁵⁾ 1863 näher untersucht wurde.

Diejenigen Ansichten, die man heute über die Constitution der Azoverbindungen hat, wurden von Erlenmeyer⁶⁾

¹⁾ Annal. Ch. (1834) 12. 311.

²⁾ J. pr. Ch. (1845) 36. 93.

³⁾ Jahresbericht f. 1849. 442.

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Jahresbericht f. 1863. 424.

⁶⁾ Zeitschr. f. Ch. 1863. 678.

Würtz¹⁾ und besonders von Kekulé²⁾ entwickelt. Bis zum Jahre 1876 besaßen die Azokörper keine practische Wichtigkeit und waren nur in theoretischer Hinsicht von Interesse.

Zu dieser Zeit stellten jedoch Griess, Caro, Witt³⁾ und Poirrier aus Diazoverbindungen mit Phenolen oder Aminen, nach der von Kekulé entdeckten Reaction, eine Reihe von Azokörpern dar, welche als Farbstoffe in den Handel kamen. Dieselben gehörten dem Typus des im Jahre 1866 von Griess aus salpetersaurem Diazobenzol und kohlensaurem Baryt erhaltenen Oxyazobenzols an, und erregten wegen der Leichtigkeit, mit welcher man die zahlreich dargestellten Basen und Phenole mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen von bekannter Constitution kombiniren konnte, grosses Aufsehen. Den Farbstoffcharacter verdanken die Azokörper der allen Mitgliedern dieser Klasse gemeinsamen Gruppe — $N = N$ —. Bei Eintritt dieser Azogruppe in einen Kohlenwasserstoff entstehen zunächst Verbindungen, die zwar selbst gefärbt sind, dagegen nicht die Eigenschaft haben, sich mit der thierischen Faser zu vereinigen. Treten nun aber in diese Körper Amid oder Hydroxylgruppen ein, so wird hierdurch der chromogene Character der Azokörper entwickelt, und es zeigt sich, dass die resultirenden Verbindungen bedeutende Affinität zur Faser haben. Man bezeichnet die Amido- und Oxyazo-Verbindungen als Azofarbstoffe, wenn die Gruppe — $N = N$ — einmal im Molecül enthalten ist, als Disazokörper, wenn dieselbe Gruppe zweimal in ihnen vorkommt. Diese Disazokörper, aus deren Reihe bereits viele der technisch wichtigsten Farbstoffe hervorgingen, bilden den Gegenstand nachstehender Erörterungen.

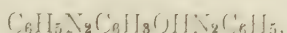
Ich verlasse daher die Klasse der eigentlichen Azokörper, die als die einfachsten Repräsentanten der Azo-

¹⁾ Ann. ch. phys. (4) 6. 475.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. 1866 N. F. 2. 309, 689.

³⁾ Berl. Ber. 1877 10. 350. 1378 und 1509. 1879 12. 259.

verbindungen im Allgemeinen nothwendigerweise zuerst kurze Erwähnung finden mussten, um mich den *Disazo*-, auch *Tetrazo*-Verbindungen genannt, zuzuwenden. Der erste Repräsentant der Disazokörper ist das 1864 von Griess dargestellte *Phenolbidiazobenzol*, von der Constitution:



Griess fand, dass das salpetersaure Diazobenzol, wenn man seine wässrige Lösung mit geschlemmtem kohlen-saurem Baryt vermischt, in zwei neue Verbindungen, das Phenol-Diazobenzol und das Phenol-Bidiazobenzol, übergeht. Er nahm an, dass diese Körper durch Vereinigung von bei der Zersetzung zunächst auftretendem Phenol und Diazobenzol entstanden seien. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist später von Kekulé und Heidegh¹⁾ bewiesen worden. Indem dieselben nämlich salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkalium einwirken liessen, konnten sie in der That das Auftreten von Phenoldiazobenzol beobachten.

Griess versetzte die Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge mit wässrigem salpetersaurem Diazobenzol, und erhielt einen sofort entstehenden braunrothen Niederschlag, der fast vollständig aus Phenolbidiazobenzol bestand. Entsprechend diesem Körper wurde ferner von Griess das *Phenoldiazobenzoldiazotoluol* dargestellt =



Auf der Naturforscher-Versammlung zu München 1877 berichteten Caro und Schraube²⁾, dass sie ein Isomeres des von Griess erhaltenen Phenolbidiazobenzol gewonnen hätten. Sie waren bei der Darstellung des neuen Körpers von der Diazoverbindung des Amidoazobenzols ausgegangen, dessen Bildung aus Amidoazobenzol mit salpetriger

¹⁾ Berichte III S. 223.

²⁾ Diese Berichte X 2230.

Säure zuerst Kekulé beobachtet hat, während Griess das Product zum ersten Male beschrieb. Indem Caro und Schraube auf das Diazoazobenzol Phenolkalium einwirken liessen, erhielten sie das *Phenoltetrazobenzol*, wobei die Reaction analog der von Kekulé und Hidegh bei dem gewöhnlichen Diazobenzol beobachteten verläuft. Die Gleichung:



ergiebt zugleich die Constitution der neuen Verbindung: dieselbe wurde von Caro und Schraube noch dadurch weiter bewiesen, dass sie die Verbindung durch nascenten Wasserstoff in Anilin, Paramidobenzol und Paramidophenol spalteten.

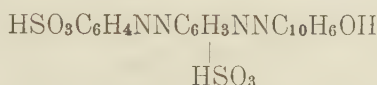
Sie stellten ferner fest, dass die Diazoverbindung des Amidoazobenzols sich gegen Wasser, Alcohol, Phenole und Amine genau wie die Diazo-Verbindung des Anilins selbst verhält. Aus ersterer Verbindung erhielten sie z. B. durch Einwirkung von Alcohol, Azobenzol, Anilin ergab einen neuen Amidoazokörper, der wiederum die Bildung eines Diazokörpers zuliess, wodurch complicirte Azoketten entstanden. Da auch mehrfach hydroxylirte, amidirte und sulfurirte Derivate sich mit den Diazokörpern immer wieder zu farbigen Producten vereinigen liessen, so war man im Stande, eine ungemein grosse Anzahl derartiger Verbindungen herzustellen, von denen einige wegen ihres brillanten Färbevermögens, von technischer Bedeutung geworden sind. Hierher gehört als einer der wichtigsten Repräsentanten das von Nietzki ¹⁾ 1879 dargestellte *Tetrazobenzol-β-Naphtol*, welches vom gleichen Typus wie das Phenoltetrazobenzol direct aus alcalischer β-Naphtollösung mit Diazoazobenzol erhältlich ist. Die Sulfo-Säuren des Körpers bilden, je nach der Stellung der Sulfogruppe, die unter dem Namen „*Biebricher Scharlach*“ und „*Crocein*“ bekannten sehr geschätzten Farbstoffe.

¹⁾ Berichte 13. 2 S. 1838

Das Sulfobenzoldisazobenzol- β -Naphtol =



bildet, mit der Disulfosäure =



gemengt, den in den Handel kommenden Farbstoff, der auf Wolle und Seide, bei Gegenwart saurer Beizen, cocheneroth färbt und alle bisher bekannten Azofarbstoffe an Farbkraft übertrifft.

Es war dann zunächst Wallach¹⁾, der die bisher noch gar nicht untersuchten zweiatomigen Phenole mit einem Diazoest zu paaren versuchte. Er fand, dass tatsächlich diese zweiatomigen Phenole leicht mit zwei gleichartigen oder verschiedenartigen Diazoesten verbunden werden können. Nimmt man an, dass zwei Azoreste z. B. in das Resorcin eintreten, so gelangt man, von diesem ausgehend, zu Verbindungen der allgemeinen Formel:



in der man R gleich oder verschieden mit R' setzen kann. Wallach gewann derartig constituirte Körper, indem er monoazotirtes Resorcin $\text{RN} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ in Alkali löste und ein Molecül einer Diazoverbindung in die Lösung eintrug; er erhielt hierbei die Verbindung:



das *Azobenzolresorcinazobenzol*. Dieser Körper ist bei Annahme vorstehender Constitutionsformel augenscheinlich isomer mit einer Verbindung, welche durch Einführung des diazotirten Amidoazobenzols in das Resorcin entstehen kann, und welche nach der heute üblichen Auffassung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NN} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ zu schreiben und Azobenzol-

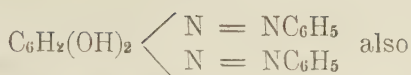
¹⁾ Berichte XV S. 22.

resorcin zu nennen ist. Die Gruppe von Körpern, welche complicirte Azoverbindungen der letzten Art umfasst, enthält eine Reihe von Gliedern, die ihrer zum Theil hervorragend tinktoriellen Eigenschaften wegen technisch von Bedeutung geworden sind, und aus der bereits das Biebricher-Scharlach als der zuerst dargestellte und zugleich wichtigste Farbstoff kurze Erwähnung fand. Zur Klärung der verwirrten und oft schwer verständlichen Bezeichnungsweise der Azokörper schlug Wallach¹⁾ vor, die Verbindungen, welche durch Combination von Diazokörpern mit Oxyazoverbindungen entstehen und in welchen also am hydroxylirten Rest zwei Azogruppen gebunden sind, im Allgemeinen „*Disazoverbindungen*“ zu nennen, und die durch Combination von diazotirten Azoverbindungen mit Phenolen entstehenden isomeren Körper als *secundäre* Azoverbindungen zu bezeichnen. Mit Rücksicht darauf, dass aller Voraussicht nach viele derartige Verbindungen theils direct, theils indirect nach beiden Methoden darzustellen sind und also beiden Klassen zugerechnet werden müssen, schlug K. Heumann²⁾ in Betreff der Nomenclatur complicirter Azokörper vor, die von Wallach gewählte Bezeichnung „Disazoverbindung“ in etwas weiterem Sinne aufzufassen und ganz allgemein als Disazokörper alle Azoverbindungen zu bezeichnen, welche einen zwei Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrest enthalten.

Danach wird nun der Name einer jeden einzelnen derartigen Verbindung in der Weise gebildet, dass die Bezeichnung „Disazo“ hinter den Namen des zwei Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrestes gesetzt wird, worauf dann die Namen der an die Azogruppen gebundenen weiteren Reste angereiht werden. Statt *Azobenzolresorcin-azobenzol* wird die Verbindung:

¹⁾ Ber. XV. 23.

²⁾ Ber. XV 1. 813.



geradezu *Resorcindisazobenzol* genannt. Verbindungen mit zwei Azogruppen hat man auch, wie bereits erwähnt, als „Tetrazokörper“ bezeichnet; so wählte auch Griess für das zweimal diazotirte Benzidin den Namen Tetrazodiphenyl.

Da jedoch die Verbindung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$ Azobenzol und nicht Diazobenzol genannt wird, und nur bei den zwei Azogruppen enthaltenden Azoverbindungen eine Verwechslung mit den leicht zersetzbaren Diazokörpern zu vermeiden ist, so erscheint die gewählte Benennung „Disazo“ völlig genügend. Ich werde daher diese durchaus passende Bezeichnung für die von mir dargestellten und im Weiteren zu beschreibenden Azokörper dieser Klasse acceptiren. Während die bisher beschriebenen Disazokörper, deren erster Vertreter das Phenolbidiazobenzol war, entweder Säuren waren oder stark ausgeprägten Phenolcharacter zeigten, so sind nun zunächst einige hierhergehörige Verbindungen anzuführen, die im Gegensatze hierzu basische Eigenschaften zeigen. Griess¹⁾ war auch hier der erste, der derartige basische Disazokörper darstellte, und zwar als ersten Repräsentanten das *Azobenzolphenylendiaminbenzol* =

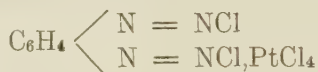


Diese Base bildet sich bei Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf das Chrysoidin sowohl in wässriger als auch alcoholischer Lösung. Ferner gewann Griess das *Azobenzolphenylendiamintoluol* und noch verschiedene ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Chrysoidin erhielt er schliesslich eine vierfache Azokette, so z. B. das *Azodibenzolphenylendiaminbenzol* =

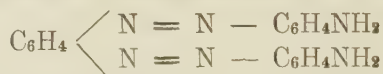


¹⁾ Berichte XVI 2. 2028.

In einer späteren Arbeit¹⁾ veröffentlichte Griess die Darstellungsweisen einiger weiterer sogenannten Tetrazobenzolkörper der meta Bidiazobenzol-Verbindungen. Er erhielt bei Mischung einer zweiprocentigen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron ein tiefgelbes Gemisch. Es gelang ihm aber wegen der grossen Zersetzlichkeit des entstehenden Productes, das von ihm *Metatetrazobenzol* genannt wurde, nicht, dasselbe in fester Form zu isoliren. Hingegen war es möglich, aus dem in der Lösung befindlichen Körper Platin und Gold doppelsalze darzustellen, so das salzsaure *Metatetrazobenzolplatinchlorid* =



Indem er auf dies Platinsalz salzsaures Phenylendiamin einwirken liess, erhielt er eine schwarzbraune Substanz, der höchst wahrscheinlich die Formel:



zukommt, und welche demgemäss als Azoverbindung zu betrachten ist, und daher der vollständigeren Uebersicht wegen hier erwähnt wurde.

In diesen vorstehend angeführten, von verschiedener Seite dargestellten Disazokörpern sind im Grossen und Ganzen alle wichtigeren Glieder dieser Körperklasse, die bis jetzt gewonnen wurden, kurz beschrieben.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Nietzki unternahm ich nun eine Untersuchung derjenigen Disazokörper, die nach den kurzen Mittheilungen der Herren Caro und Schraube auf der Naturforscher-Versammlung zu München 1877 aus dem Azodiazobenzol mit aromatischen Aminen entstehen sollen.

Das Ausgangsmaterial meiner Untersuchungen, das Amidoazobenzol, wurde mir in vorzüglich reiner Qualität

¹⁾ Berichte XIX I S. 317.

von den Herren *Kalle* zu Biebrich a. Rh. freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich genannten Herren auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Als besonders interessant erschien mir in vorliegender Arbeit die Darstellung des freien *Disazobenzols*. Der Weg, der zu diesem Körper führen sollte, war an und für sich gegeben; man hatte zunächst das *Amidodisazobenzol* darzustellen, und daraus die Amidogruppe zu eliminiren. Bei den vielfachen Versuchen, die ich zum Zwecke der Gewinnung des Amidodisazobenzols anstellte, stiess ich auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich gelangte zu der Ueberzeugung, dass Caro und Schraube diese Base wohl kaum in reinem Zustande in Händen hatten.

In Folgendem theile ich nun die Resultate mit, zu denen mich meine Untersuchungen geführt haben.

I.

Disazoamidobenzol.

100 Gramm fein gepulvertes Amidoazobenzol-Chlorhydrat wurden mit 300 Gramm concentrirter Salzsäure abgeschlemmt, 3 bis 4 Liter Wasser zugefügt, und ganz allmählich ein Aequivalent Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben. Damit die Bildung des Azodiazobenzols möglichst glatt verlaufe, empfiehlt es sich, bei einer Temperatur von annähernd 10° Celsius zu arbeiten; sowohl bei einer tiefer liegenden als auch einer wesentlich höheren Temperatur ist die Ausbeute an Azodiazobenzol geringer, als bei den angegebenen Wärmegraden. Sobald das Natriumnitrit zugefügt ist, verändert nach und nach die violette Suspension des Amidoazobenzol-Chlorhydrat's ihre Farbe und geht in eine tiefrothe Nuance über. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird rasch abfiltrirt und aus dem Filtrat mit Kochsalz das Azodiazobenzol ausgesalzen. Dasselbe stellt einen rothen Niederschlag dar, der sich schon bei einem 3 bis 4-stündigem Liegen an der Luft zersetzt. Man muss daher, sobald der Körper vollkommen ausgesalzen ist, rasch alcoliren, einmal abwaschen, um die Hauptmenge des übergespülten Kochsalzes zu entfernen, und, nach gelindem Abpressen, das Azodiazobenzol, dem naturgemäss die Formel:



zukommt, sofort weiter verarbeiten. Zu dem Zwecke wurde das Product in einem Liter Wasser gelöst und

35 Gramm Anilin und essigsäures Natrium in genügender Menge zugesetzt. Es scheidet sich sogleich ein gelbbrauner Körper aus, der durch scharfes Auspressen getrocknet wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Aether, worin die neue Verbindung sehr löslich ist, erscheint dieselbe in rothen, gruppenförmig aneinander gelagerten Nadeln. Die Analyse bestätigte, dass ein *Disazoamidobenzol* vorlag von der Zusammensetzung



Das Azodiazochlorid reagirt daher, wie nachstehende Formel versinnlicht, auf Anilin ein:



Berechnet:	Gefunden:
C: 71,76	72,10 %
H: 4,98	5,30 %
N: 23,25	23,42 %

Die Verbindung schmilzt bei 119° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Bei etwas anhaltendem Erwärmen in Alcohol, Aether oder Benzol zersetzt sich der Körper unter Stickstoffentwicklung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Disazoamidobenzol mit röthlich-gelber Farbe, die bei Zusatz einiger Tropfen Wasser in eine grüne übergeht. Bei längerem Aufbewahren, selbst in trockenem Zustande, erfährt das Rohproduct ebenfalls theilweise Zersetzung, dagegen ist der Körper in chemisch reiner Form luftbeständig.

II.

Acetylamidodisazobenzol.

Das nach der vorstehend beschriebenen Methode dargestellte, vollkommen trocken gepresste Disazoamidobenzol wurde mit dem vierfachen Gewichte an Anilin versetzt

und auf dem Wasserbade angewärmt. Die Erwärmung des Gemenges muss sehr langsam bei einer constanten Temperatur von 40° vorgenommen werden. Bei höheren Wärmegraden findet eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt und wird dadurch die ohnedies sehr geringe Ausbeute an Amidodisazobenzol noch wesentlich vermindert, wenn nicht ganz aufgehoben. Der Diazoamidokörper löst sich nun ziemlich schnell in dem Anilin auf; sobald dies geschehen, wird ein Aequivalent salzsaures Anilin in kleinen Portionen eingetragen und auch hierbei unablässig mit dem Thermometer die Temperatur regulirt; steigt dieselbe über 40° hinaus, so stellt man durch bereit gehaltenes Eis, ohne irgend welche schädlichen Einflüsse des Wassers auf den Verlauf der Reaction beobachten zu können, die richtigen Temperaturgrade wieder her. Nachdem die berechnete Menge salzsaures Anilin eingetragen war, wurde das Gemenge vom Wasserbade entfernt und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Man prüft alsdann eine Probe durch Zusatz von Salzsäure auf Stickstoffentwicklung; ist dieselbe noch bedeutend, so genügt ein abermaliges zwölfstündiges Stehen um dieselbe auf ein Minimum zu reduciren. Man versetzt nun die ganze Masse, unter Kühlung, mit einer hinreichenden Menge stark verdünnter Salzsäure, lässt das salzsaure Salz absitzen und colirt es dann ab. Dasselbe besitzt eine violette Farbe und unterscheidet sich von aussen nicht von gewöhnlichem salzsaurem Amidoazobenzol. Das abgepresste salzsaure Salz wurde nunmehr in Alcohol, unter längerem Erhitzen am Rückflusskühler, gelöst, abfiltrirt und im Filtrate mit Ammoniac die Base ausgeschieden. Dieselbe wurde mehrfach aus Alcohol, unter Zusatz reiner Knochenkohle, umkrystallisirt, doch gelang es auf diese Weise nicht, das Amidodisazobenzol in reiner Form zu erhalten. Die nähere Untersuchung des Productes ergab, dass dasselbe in bei weitem grösster Menge aus gewöhnlichem Amidoazobenzol bestand, so

Berechnet für:	Gefunden:
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	
C 69,97	69,74 %
H 4,98	5,34 %
N 20,40	20,70 %

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Körper tief grün, namentlich bei Zusatz einer Spur Wasser. Leider war die Ausbeute an reinem Acetylamidodisazobenzol eine ausserordentlich geringe, und da es mir in weiteren Versuchen nicht gelang, bedeutendere Mengen des Productes zu erhalten, so versuchte ich durch directe Condensation des Azodiazochlorids mit Anilin das Amidodisazobenzol

Gefunden:



Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Körper tief grün, namentlich bei Zusatz einer Spur Wasser. Leider war die Ausbeute an reinem Acetylamidodisazobenzol eine ausserordentlich geringe, und da es mir in weiteren Versuchen nicht gelang, bedeutendere Mengen des Productes zu erhalten, so versuchte ich durch directe Condensation des Azodiazochlorids mit Anilin das Amidodisazobenzol

zu gewinnen. Zu dem Zwecke wurden neuerdings 100 Gramm Amidoazobenzol genau nach der angeführten Methode auf Azodiazochlorid verarbeitet, das Product oberflächlich durch Abpressen getrocknet und mit 400 Gramm Anilin angerieben. Man erwärmt hierbei vorsichtig auf dem Wasserbade, wobei es sich wiederum empfiehlt, eine Temperatur von 40° einzuhalten. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wurde genau wie bei der ersten Darstellungs-Methode das salzsaure Salz ausgefällt, in Alcohol gelöst und mit Ammoniac die Base abgeschieden, die nun wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt wurde, ohne aber zu einem reinen Disazokörper zu führen. Es wurde daher das Gemisch der Basen acetylirt, und die Acetylproducte durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Eisessig getrennt. Auch bei dieser Methode war die Ausbeute eine sehr schlechte; ich erhielt von 100 Gramm Amidoazobenzol 1 Gramm chemisch reines Acetylamidodisazobenzol; auch hier bestand wieder die Hauptmenge aus gewöhnlichem Acetyl-amidoazobenzol. In vielfach hintereinander ausgeführten Operationen stellte ich aus einem Kilo Amidoazobenzol 10 Gramm des Acetylproductes dar, und versuchte aus diesem die freie Base zu gewinnen.

III.

Amidodisazobenzol.

5 Gramm des reinen Acetyl-Derivates wurden mit alcoholischer Kalilauge von mässiger Concentration einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Nach Zusatz von etwas Wasser schied sich ein gelbbrauner Körper ab, der wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt wurde. Das Product erschien schliesslich in gelben glänzenden Blättchen, die schon in ihrer Farbe und Form sofort einen Unterschied mit dem Acetylamidodisazobenzol erkennen liessen, so dass

kein Zweifel bestand, dass sich die Acetylgruppe abgespalten hatte. Die Analyse ergab, dass die freie Amidodisazobase vorlag.

Berechnet für:

Gefunden:



C: 71,76 72,14 %

H: 4,98 5,32 %

N: 23,25 23,08 %

Die Base schmilzt bei 170°. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich dunkelroth, bei Zusatz einiger Tropfen Wasser geht diese Färbung in eine tiefblaue Nüance über; sätzt man mehr Wasser zu, so verschwindet die blaue Farbe wieder und macht einer rosarothten Platz, die sich noch bei ziemlich bedeutender Verdünnung erhält. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verschwindet die blaue Farbe vollständig, indem sich die Lösung gelb färbt. Ich verarbeitete nun 2 Kilo Amidoozobenzol, wie oben angegeben, auf Amidodisazobenzol, und gelang es mir, nach vielen Operationen 5 Gramm reine Base zu erhalten. Durch Eliminiren der Amidogruppe mit Hilfe der Diazoverbindung war es möglich, aus dieser Base das freie Disazobenzol zu gewinnen.

IV.

Disazobenzol.

5 Gramm der Disazobase wurden in 1½ Liter Weingeist gelöst, Schwefelsäure zugefügt, und allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in möglichst concentrirter wässeriger Lösung zugegeben. Es trat sehr bald eine deutlich wahrnehmbare Gasentwicklung ein, während sich zugleich ein Aldehydgeruch erkennen liess. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich, nach Zusatz von Wasser, ein brauner Körper aus. Derselbe wurde fünfmal aus Benzol, in dem er leicht löslich

war, umkrystallisirt, zuletzt noch zweimal aus Aether. Das Product erschien jetzt in Form rother Nadeln, die in ihrem Aeussern mit der Amidodisazobase keine Aehnlichkeit hatten, wohl aber dem gewöhnlichen Azobenzol glichen. Die Analyse bewies, dass die Amidogruppe abgespalten war und das gesuchte *Disazobenzol* vorlag. Da die procentische Zusammensetzung des Azobenzols wesentlich von der des Disazobenzols abweicht, so konnte danach kein Zweifel bestehen, dass in der That das Disazobenzol sich gebildet hatte.

Berechnet:	Gefunden:
C: 75,52	75,17 %
H: 4,89	5,30 %
N: 19,56	20,05 %

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sich auch nach Wasserzusatz unverändert erhält, eine Eigenschaft, die das Disazobenzol mit dem gewöhnlichen Azobenzol gemein hat. Erheblich aber differiren die Schmelzpunkte beider Substanzen. Während Azobenzol bei 66° schmilzt, so liegt der Schmelzpunkt des Disazobenzols erst bei 98°. In Alcohol ist der Körper ebenfalls leicht löslich, jedoch immerhin nicht so leicht, wie in Aether oder Benzol. Da nur sehr wenig Disazobenzol erhalten wurde, wie dies bei Anwendung von nur 5 Gramm an reiner Base nicht anders zu erwarten war, so konnten nach Anfertigung der Analyse weitere Reactionen mit diesem interessanten Körper nicht vorgenommen werden. Die Constitution desselben ergibt sich unzweideutig aus seiner Bildung. Es sind hier drei Benzolreste kettenförmig aneinandergelagert, wie dies in nachstehender Formel zum Ausdruck kommt:



Die Leichtigkeit, mit der sich die Amidogruppe bei Anwendung der Griess'schen Reaction aus dem Amidodisazobenzol entfernen liess, beweist, dass dieser Körper

noch entschieden basische Eigenschaften besitzt, was auch ferner durch die Fähigkeit, beständige Salze zu bilden, bestätigt wird. Bei einem Versuche, die Amidodisazobase direct ohne vorherige Acetylirung von dem Amidoazobenzol durch Umkrystallisiren zu trennen, erhielt ich, neben einem in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslichen Körper, ein nicht trennbares Gemisch der Basen. Der in Alcohol und Aether unlösliche Rückstand konnte leicht in Anilin aufgelöst werden und krystallisirte daraus in granatrothen Blättchen aus. Bei näherer Untersuchung wurde die Verbindung als *Azophenin* erkannt. Witt¹⁾ hat das Azophenin bei Erwärmung eines Gemisches von 2 Theilen Diazoamidobenzol mit einem Theil Anilinchlorhydrat und 4 Theilen Anilin auf 100° erhalten. Es kommt diesem Körper die Molecular-Formel: $C_{36}H_{29}N_5$ zu. Das Azophenin ist leicht daran zu erkennen, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst und beim Erhitzen auf 300° himmelblau wird. Ausserdem zeigt die schwefelsaure Lösung eine charakteristische Fluorescenz. Wiewohl ich die Bedingungen, unter welchen die Disazobase entstand, häufig änderte, so gelang es mir dennoch nicht, bedeutendere Mengen davon zu erhalten, so dass ich auf ein eingehenderes Studium des Disazobenzols verzichten musste. Zunächst suchte ich nun die Einwirkung des Azobenzoldiazochlorides auf andere Basen festzustellen. Bei Anwendung von α Naphtylamin zeigte es sich, wie ich gleich im Voraus bemerken will, dass die Bildung entsprechender Disazoverbindungen hier in viel bedeutenderen Mengen vor sich ging, so dass diese Körper mit geringeren Schwierigkeiten erhältlich waren. Bei einer weiteren Condensation mit β Naphtylamin fand schliesslich eine glatte Umsetzung zu Disazoprodukten statt, ohne dass Amidoazonaphtalin entdeckt werden konnte.

¹⁾ Ber. 16. 1. 1102.

V.

Acetylamidonaphtalindisazobenzol.

Zunächst wurde nach der bereits beschriebenen Methode Amidoazobenzol in Azodiazochlorid umgewandelt, letzteres etwas abgepresst und mit einer salzsauren Lösung von Naphtylamin angerührt. Diese wurde erhalten durch Auflösung von 100 Gramm α Naphtylamin in 2 Liter Alcohol, unter Zusatz von 100 Gramm reiner Salzsäure. Nachdem sich das Naphtylamin vollständig gelöst hatte, wurde mit 4 Liter Wasser verdünnt. Die verdünnte salzsaure Naphtylaminlösung wurde jetzt mit dem Azodiazochlorid condensirt, dessen Menge genau berechnet worden war. Es fand sofort eine deutlich wahrnehmbare Reaction statt, und die ganze Masse erstarrte innerhalb weniger Stunden zu einem braunschwarzen Brei. Da in diesem Falle die Producte ohne Weiteres auf einander einwirkten, so konnte ein Anwärmen ganz unterlassen werden. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abcolirt, das noch vorhandene Naphtylamin gut ausgewaschen und direct auf dem Tuche mit Ammoniac in die Base verwandelt. Auch hier gelangt man durch einfaches Umkrystallisiren aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwierig zu einem chemisch reinen Product. Es wurde daher das bei der Condensation mit Anilin erprobte Verfahren eingeschlagen, und zunächst das Basengemisch acetylirt. Mit Wasser abgeschieden stellt das Product eine gelblich braune Masse dar, die aus Eisessig in rothen Blättchen auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 275°. Die Analyse bestätigte, dass ein *Acetylamidonaphtalindisazobenzol* vorlag.

Berechnet für:

Geunden:



C: 73,28		73,20	%
H: 4,83		5,10	%
N: 17,86		18,20	%

Mit Salzsäure giebt die Base ein ebenfalls sehr schön krystallisirendes hellgrünes Salz, dessen Analyse mit der berechneten Zusammensetzung gut übereinstimmt.

Berechnet für:

Gefunden:



C: 68,12		68,36 %
H: 4,64		4,82 %
N: 18,06		18,20 %
Cl: 9,16		8,83 %

Das Platindoppelsalz ist dunkelgrün und nur sehr schwer in Alcohol löslich.

Berechnet für:

Gefunden:



C: 47,49		47,68 %
H: 3,23		3,52 %
N: 12,62		12,84 %

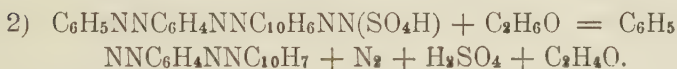
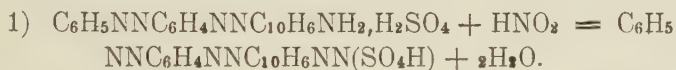
Mit Pikrinsäure entsteht ein in braunen Blättchen krystallisirendes Pikrat, das besonders hübsch in Nadeln aus sehr verdünnter weingeistiger Lösung erhältlich ist. Das Chromat der Base stellt braune Nadeln dar, die verhältnissmässig gegen die anderen Salze in Alcohol und Eisessig leicht löslich sind. Wie bei der entsprechenden Condensation mit Anilin, so gelang es auch hier, die Amidogruppe aus dem Kerne zu entfernen.

VII.

Naphtalindisazobenzol.

20 Gramm reine Amidodisazobase wurden in 2 Liter Weingeist gelöst und 60 Gramm concentrirte Schwefelsäure zugefügt. Man erwärmt hierbei auf dem Wasserbade, und giebt eine berechnete Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen ganz allmählich zu. Die violette Farbe des schwefelsauren Amidodisazonaphtalins geht nach Zusatz

des Nitrits in eine rothbraune über; bei längerem Erhitzen erscheint aber die violette Farbe nochmals wieder, so dass es nothwendig wird, einen kleinen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron anzuwenden. Erst wenn bei anhaltendem Kochen der weingeistigen Lösung am Rückflusskühler die rothbraune Farbe beständig bleibt, ist die Amidogruppe mit Sicherheit abgespalten. Man filtrirt nun heiss ab, um die Lösung von ausgeschiedenem Glaubersalz zu befreien, und lässt das Filtrat 24 Stunden stehen. Es scheidet sich während dieser Zeit ein rothbrauner Körper ab. Aus Weingeist krystallisirte derselbe in gelben Blättchen aus. Die Analyse bestätigte, dass die Amidogruppe eliminirt worden war, und sich ein *Disazonaphtalin* gebildet hatte. In eine Formel geschrieben stellt sich der Vorgang folgendermassen dar:



Berechnet:

Gefunden:

C: 78,57 78,88 %

H: 4,76 5,14 %

N: 16,66 16,64 %

Der Körper schmilzt bei 143°. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich tiefgrün. In Weingeist ist das Naphthalindisazobenzol verhältnissmässig schwer löslich, besser in Eisessig und Benzol; aus letzterem ist es in nadelartigen Krystallen erhältlich.

In analoger Weise, wie mit dem α Naphtylamin, gelang es auch mit der β Base Condensationsproducte mit Azodiazochlorid darzustellen, die jedoch in ihrem Verhalten in mancher Hinsicht von den Verbindungen mit α Naphtylamin abwichen.

VIII.

β Amidonaphtalindisazobenzol.

In der bekannten Art und Weise wurde aus 100 Gramm Amidoazobenzol Azodiazochlorid dargestellt, und dies mit einer sehr verdünnten Lösung von salzsaurem β Naphthylamin angerieben. Es trat sofort eine deutlich wahrnehmbare Reaction ein, und es schied sich nach kurzem Stehen ein braunrothes Product in beträchtlichen Mengen aus. Nach 24 Stunden wurde abcolirt, mit Ammoniac die Base gewonnen, und diese aus Weingeist umkrystallisirt. Schon nach zweimaligem Umkrystallisiren erschien die Base in büschelförmig gruppirten glänzendrothen Nadeln, die in getrocknetem und gepulvertem Zustande eine goldbraune Farbe annahmen.

Berechnet für:

Gefunden:



C: 75,21 75,32 %

H: 4,84 5,12 %

N: 19,94 20,20 %

Mit Schwefelsäure färbt sich die Base tiefblau, vorzüglich bei Zusatz von etwas Wasser; bei stärkerer Verdünnung geht die blaue Farbe in eine rosaroth über. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 164°. In Weingeist und Eisessig ist das β Amidonaphtalindisazobenzol ziemlich schwer mit tiefrother Farbe löslich. Die Basicität des Körpers ist ausserordentlich gering, was sich hauptsächlich in der Unfähigkeit, in verdünnter Lösung Salze zu bilden, zeigt. Nur mit concentrirten Säuren entstehen sehr labile Salze, die sich bei der geringsten Verdünnung sofort wieder zersetzen. Bei länger anhaltendem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelingt es, ein Acetylproduct darzustellen, das sich bei Zusatz von Wasser als rothe Masse abscheidet. In Weingeist ist dies Derivat sehr wenig löslich, bei Weitem leichter dagegen

in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt, stellt das Acetylproduct dunkelrothe Blättchen dar. Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NNC_6H_4NNC_{10}H_6NH_2C_2H_3O$	
C: 73,28	73,35 %
H: 4,83	5,04 %
N: 17,86	17,98 %

Das *Acetylamidonaphtalindisazobenzol* giebt mit Schwefelsäure eine tiefrothe Färbung, welche sich auch bei Zusatz von Wasser erhält. Der Schmelzpunkt liegt bei 206°. Es gelingt nicht, diese β Base zu diazotiren; sie besitzt zu schwach basische Eigenschaften, um einen Diazokörper bilden zu können, und war es daher hier nicht möglich, die Amidogruppe zu eliminiren. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher β Naphtylamin auf das Azodiazochlorid reagirt. Während bei der Condensation mit Anilin die Ausbeute an reinem Amidodisazobenzol nur eine verschwindend kleine war und stets ein beträchtlicher Theil Amidoazobenzol zurückgebildet wurde, während ferner auch bei Einwirkung von α Naphtylamin auf Diazobenzol nur etwa 10% reine Base erhältlich waren, so gelang es mit dem β Naphtylamin, eine nahezu theoretische Ausbeute zu erzielen. Sowohl das Amidodisazobenzol als auch das Amidonaphtalindisazobenzol konnten durch einfaches Umkrystallisiren nicht chemisch rein erhalten werden, vielmehr musste, wie erwähnt, jedesmal der umständliche Weg der Acetylirung eingeschlagen werden. Bei der Condensation mit β Naphtylamin war dieser Umweg zur Reindarstellung der Base ganz überflüssig, da sich dieselbe direct aus Weingeist in chemisch reiner Form erhalten liess.

Ebenso wie mit aromatischen Aminen lässt sich das Azobenzoldiazochlorid auch mit Säuren combiniren. So

erhält man bei Einwirkung von Salicylsäure auf Diazobenzol eine *Disazosalicylsäure* die in schönen gelben Blättchen aus Weingeist krystallisirt. Diese Verbindung habe ich nicht näher untersucht, wohl aber das bei Einwirkung von Salicylsäure-Aethyl-Ester auf Diazobenzolchlorid entstehende Product, den *Azobenzolsalicylsäure-Aethyl-Ester*.

Zur Darstellung dieses Azokörpers löst man die Salicylsäure in Weingeist auf und fügt eine genügende Menge concentrirte Schwefelsäure zu. Nach 24-stündigem Erwärmen am Rückflusskühler ist die Salicylsäure vollkommen esterificirt. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester in Oeltropfen ab. Man schüttelt nun mit Aether aus, wobei sich der Salicylsäure-Ester im Aether auflöst, trennt im Scheidetrichter vom wässerigen Theil, und behandelt die aetherische Lösung wiederholt mit kohlensaurem Natron, um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen. Hierauf wird der Aether verjagt und der Salicylsäure-Ester abdestillirt. Derselbe stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von einem eigenthümlichen aromatischen Geruch dar, und siedet bei einer constanten Temperatur von 230°.

IX.

Azosalicylsäureaethylester.

Von dem Salicylsäureester wurde ein bestimmtes Quantum in Wasser, unter Zusatz von 2 $\frac{1}{2}$ Moleculen Kaliumhydroxyd, gelöst und mit einer berechneten Menge Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung versetzt. Es entstand sofort ein orangerother Niederschlag, der namentlich nach Zusatz von Kochsalz in beträchtlicher Menge ausfiel. Aus Weingeist umkrystallisirt, stellt der Körper lange gelbe Nadeln dar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:

Gefunden:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
C:	66,66		66,84 %
H:	5,18		5,42 %
N:	10,36		10,68 %

X.

Amidosalicylsäureester.

Es gelang den Azoester zu spalten, und dadurch einen Amidosalicylsäureester zu gewinnen. Zu dem Zwecke wurde der Azoester mit Zinnchlorür und Salzsäure, unter Erwärmung auf dem Wasserbade, reducirt. Das auskrystallisirte Zinndoppelsalz wurde getrocknet, sodann in möglichst wenig Wasser gelöst, und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Aus dem etwas eingeeengten Filtrate schied sich beim Erkalten ein farbloser Körper aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser in langen gruppenförmig gruppirten Nadeln erhalten wurde. Die Analyse bewies, dass sich bei Reduction des Azoester ein *Amidosalicylsäureester* gebildet hatte. Nachstehende Formel bringt diese Spaltung zur Anschauung:

	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \backslash \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{HH} \quad \quad \text{HH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} =$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
Berechnet für:	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2, \text{HCl} \end{array}$	Gefunden:	
C:	49,65		49,96 %
H:	5,51		5,82 %
N:	6,43		6,56 %

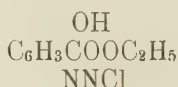
Bei längerem Stehen an der Luft bräunt sich der Amidoester zunächst, und färbt sich schliesslich dunkelgrün. Mit Eisenchlorid entsteht Braunfärbung.

XI.

Diazosalicylsäureester.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure lässt sich der Amidoester diazotiren. Der entstehende Diazoester krystallisirt aus Alcohol in farblosen Blättchen aus.

Berechnet für:



Gefunden:

C: 47,26		47,60 %
H: 3,93		4,32 %
N: 12,28		12,64 %

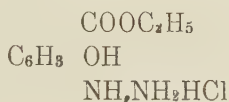
Dieser Diazokörper zeigt die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser sich nicht zu zersetzen. Er löst sich in kochendem Wasser auf, und kommt nach dem Erkalten unverändert wieder zum Vorschein. Erhitzt man ihn längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Zersetzung statt, unter Ausscheidung einer schwarzen schmierigen Masse. In getrocknetem Zustande verpufft der Diazoester beim Erhitzen lebhaft. Durch Reibung oder Schlag kann er dagegen nicht zur Explosion gebracht werden.

XII.

Hydrazinsalicylsäureester.

Trägt man den Diazoester in eine concentrirter Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure ein, so löst er sich darin auf. Nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung ein fein

krystallinisches weisses Pulver aus, das sich aus Wein-
geist umkrystallisirt, in glänzenden farblosen Blättchen
erhalten lässt. Die Analyse dieses Körpers führte zu der
Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:
C: 46,45	46,84 %
H: 5,60	5,81 %
N: 12,06	12,35 %

Es hatte sich somit ein Hydrazinsalicylsäureester
gebildet. Mit dioxyweinsaurem Natron giebt diese Hydra-
zinverbindung ein tiefrothes *Tartrazin*, das jedoch nicht
näher untersucht wurde. Bei einem Versuche, den Amido-
ester zu oxydiren, wobei das einmal Eisenchlorid, das
anderemal Kaliumbichromat und Schwefelsäure als Oxy-
dationsmittel angewandt wurden, resultirte ein chinonartig
riechender Körper, der sich in Aether leicht löste und
nach Verdunstung desselben in gelben kugeligen Agregaten
zurückblieb. Da sich bei dieser Reaction eventuell ein
Hydrochinoncarbonsäureester bilden kann, so wäre es nicht
uninteressant gewesen, das Oxydationsproduct näher
zu untersuchen. Leider reichte mein Material nicht aus,
um die Individualität des Productes festzustellen, und es
bleibt daher einer weiteren Untersuchung vorbehalten, zu
ergründen, ob hier in der That ein Hydrochinoncarbon-
säureester vorliegt, oder ob das gewöhnliche Chinon bei
der Oxydation des Amidosalicylsäureesters entsteht.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

1. Anilin condensirt sich mit Azobenzoldiazochlorid zu dem *Disazoamidobenzol*, gemäss folgender Umsetzungsformel:



2. Das Disazoamidobenzol lagert sich mit Anilin und salzsaurem Anilin in ein *Amidodisazobenzol* um.

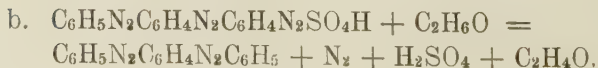
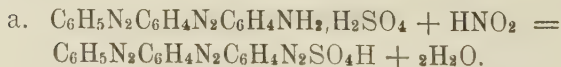


Diese Umsetzung geht jedoch nicht, wie Caro und Schraube annehmen, glatt von statten; es entstehen vielmehr nur wenige Procente der Disazobase, während der Hauptmenge nach Amidoazobenzol zurückgebildet wird.

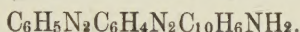
3. Beim Erwärmen dieser Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylamidodisazobenzol* =



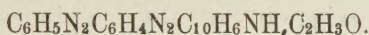
4. Durch Diazotiren und Kochen mit Alcohol wird die Amidogruppe eliminirt, und es resultirt das freie *Disazobenzol*. Der Reactionsverlauf lässt sich, in eine Formel geschrieben, folgendermassen zum Ausdruck bringen:



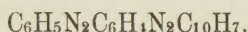
5. Mit α Naphtylamin condensirt sich Diazoazobenzol zu dem *Amidonaphtalindisazobenzol* =



6. Die α Base lässt sich acetylire und liefert ein *Acetyl-amidonaphtalindisazobenzol* =



7. Mittelst der Griess'schen Reaction gelingt es, die Amidogruppe aus der Base zu entfernen; man gelangt zu dem *Naphtalindisazobenzol* =



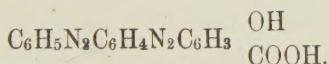
8. Das α Amidonaphtalindisazobenzol hat ausgesprochen basische Eigenschaften, was sich ebenso deutlich in der Bildung stabiler Salze, als in der Fähigkeit, ein Diazoprodukt zu geben, äussert.

9. Auch mit β Naphtylamin reagirt Diazoazobenzol, unter Bildung einer β Amidonaphtalindisazobase.

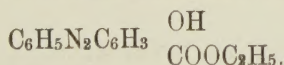
10. Diese Base lässt sich durch anhaltendes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat überführen.

11. Das β Amidonaphtalindisazobenzol besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften; es bildet in verdünnter Lösung keine Salze, und lässt sich nicht diazotiren.

12. Mit Salicylsäure giebt das Azodiazobenzol eine *Diazosalicylsäure* =

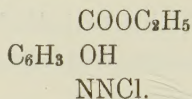


13. Diazobenzolchlorid reagirt mit Salicylsäureaethylester, unter Bildung eines *Azosalicylsäureaethylesters* =



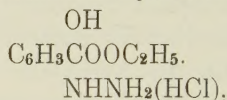
14. Dieser Azoester lässt sich, bei Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, in Anilin und einen *Amidosalicylsäureester* spalten.

15. Der *Amidosalicylsäureester* giebt mit salpetriger Säure einen *Diazosalicylsäureester* =



Dieser zeigt ein auffallend stabiles Verhalten, entgegen dem allgemeinen Character der Diazoverbindungen, und lässt sich selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzen.

16. Bei der Reduction des Amidoesters mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein Hydrazinsalicylsäureester =



der sich mit dioxyweinsaurem Natrium zu einem schön roth gefärbten *Tartrazin* vereinigt.



